

PRODUCTION OF POLYESTER

Patent Number: JP11228681
Publication date: 1999-08-24
Inventor(s): TSUTSUMI KENICHI;; AOYAMA MASATOSHI;; HONDA KEISUKE
Applicant(s): TORAY IND INC
Requested Patent: ☐ JP11228681
Application Number: JP19980034673 19980217
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G63/84; C08G63/183; C08G63/78; C08G63/82; C08G63/86; D01F6/62
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyester excellent in forming processability and capable of dissolving problems of fouling at a nozzle, increase in a filtration pressure, yarn break and the like.

SOLUTION: This method for producing a polyester composition by polycondensing a product obtained by an esterification reaction or an transesterification of an aromatic dicarboxylic acid or an ester-formable derivative thereof with a diol or an ester-formable derivative thereof comprises using an aluminum compound as a polycondensation catalyst and regulating the molar ratio of the reaction system (the molar ratio of the diol or the ester-formable derivative thereof to the aromatic dicarboxylic acid or the ester-formable derivative thereof) at the point of the addition of the aluminum compound so as to be 1.25-2.0.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228681

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 63/84
63/183
63/78
63/82
63/86

C 0 8 G 63/84
63/183
63/78
63/82
63/86

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-34673

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月17日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 堤 賢一

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 青山 雅俊

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(72) 発明者 本田 圭介

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形加工性に優れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、汙圧上昇、糸切れなどの問題が解消されたポリエステルの製造方法を提供する。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステル組成物を製造する方法において、重縮合触媒としてアルミニウム化合物を使用し、アルミニウム化合物を添加する時点での反応系のモル比（芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対するジオールまたはそのエステル形成性誘導体のモル比）が1.25～2.0であることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステルを製造する方法において、重縮合触媒としてアルミニウム化合物を使用し、アルミニウム化合物を添加する時点での反応系のモル比（芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対するジオールまたはそのエステル形成性誘導体のモル比）が1.25～2.0であることを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項2】アルミニウム化合物を反応系へ添加するまでの間に、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して0.1～0.8倍モルのジオールを添加して重縮合反応を行うことを特徴とする請求項1記載のポリエステルの製造方法。

【請求項3】ポリエステルの製造する方法において得られるポリエステルに対して、アルミニウム化合物をアルミニウム原子換算で5～500ppm添加することを特徴とする請求項1または2記載のポリエステルの製造方法。

【請求項4】アルミニウム化合物がアルミニウムの水酸化物、塩化物、水酸化塩化物及び酢酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項5】得られるポリエステルに対して、アルカリを50～5000ppm添加することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項6】アルカリが含窒素化合物であることを特徴とする請求項5記載のポリエステルの製造方法。

【請求項7】含窒素化合物が第3アミン化合物または第4アンモニウム化合物であることを特徴とする請求項6のポリエステルの製造方法。

【請求項8】アルミニウム化合物をあらかじめ、アルカリを含有する水または有機溶媒に混合した後、該混合物として添加することを特徴とする請求項5～7のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項9】アンチモン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して50ppm以下となるように添加することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項10】コバルト化合物を、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比が0.5～20（Al/Co）となるように添加してなることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項11】ポリエステルが主としてポリエチレンテレフタレートからなるポリマであることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項記載のポリエステルの製造

方法。

【請求項12】繊維用途に用いることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は成形加工性に優れるポリエステルの製造方法に関する。さらに詳しくは成形加工性及びポリマ色調に優れるポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリエチレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性などに優れ、好適に使用されている。

【0003】一般にポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマを製造する商業的なプロセスでは、重縮合触媒としてアンチモン化合物が広く用いられている。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリマは以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

【0004】例えば、アンチモン触媒を使用して得られたポリエステルの溶融紡糸して繊維とするときに、アンチモン触媒の残渣が口金孔周りに堆積することが知られている。この堆積が進行するとフィラメントに欠点が生じる原因となるため、適時除去する必要がある。アンチモン触媒残渣の堆積が生じるのは、アンチモンがポリマ中でアンチモングリコラートの形で存在しており、これらが口金近傍で変成を受け、一部が気化、散逸した後、アンチモンを主体とする成分が口金に残るためであると考えられている。

【0005】また、ポリマ中のアンチモン触媒残渣は比較的大きな粒子状となりやすく、異物となって成形加工時のフィルターの高圧上昇、紡糸の際の糸切れあるいは製膜時のフィルム破れの原因になるなど好ましくない特性を有している。

【0006】このような課題に対して、例えばUSP 5,512,340、USP 5,596,069等では、無機アルミニウム化合物である塩化アルミニウムや水酸化塩化アルミニウムをコバルト化合物と併用して用いることが提案されている。しかしながら一般にアルミニウム化合物は、エチレングリコールなどのジオールやポリエステルの反応系に溶解しにくく、そのまま重縮合触媒としてポリエステルの反応系に添加すると不溶性異物を形成し、該異物に起因した紡糸の糸切れやフィルム破れを発生し、結局、アンチモンの問題を十分に回避できない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記のアンチモン化合物を含有するポリエステル欠点を解消した、アルミニウム化合物を添加してなるポリエステルの製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記した本発明の目的は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステル組成物を製造する方法において、重縮合触媒としてアルミニウム化合物を使用し、アルミニウム化合物を添加する時点での反応系のモル比（芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対するジオール芳香族またはそのエステル形成性誘導体のモル比）が1.25～2.0であることを特徴とするポリエステルの製造方法により達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステルはジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーであって、繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることが可能なものであれば特に限定はない。

【0010】このようなポリエステルとして具体的には、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1,2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが挙げられる。本発明は、なかでも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレートまたは主としてポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体において好適である。

【0011】また、これらのポリエステルには、共重合成分としてアジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオキシ化合物、p-（β-オキシエトキシ）安息香酸などのオキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体などを共重合してもよい。

【0012】本発明の特徴は、重縮合触媒としてアルミニウム化合物を用い、重縮合を開始する時点での反応系のモル比（芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対するジオール芳香族またはそのエステル形成性誘導体のモル比）が1.25～2.0にすることである。モル比が1.25未満ではアルミニウム化合物の分散性が悪く異物抑制の効果が得られない。また、モル比が2.0を越えるとジオールの2量体の副生、軟化点

の低下など得られるポリエステルの物性を低下させるので好ましくない。より好ましくは1.4～2.0、さらに好ましくは1.6～1.8である。

【0013】モル比（芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対するジオール芳香族またはそのエステル形成性誘導体のモル比）を1.25～2.0にするための具体的な方法としては、アルミニウム化合物を添加するまでの間に芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して0.1～0.8倍モルのジオールを添加するとジオールの2量体の副生物抑制の点で好ましい。モル比を1.25～2.0にする方法には他にジカルボン酸とジオールのモル比を1.25～2.0に設定してエステル化反応またはエステル交換反応を行い得られた生成物のモル比を1.25～2.0にする方法があるが、この方法ではジオールの2量体の副成、軟化点の低下など得られるポリエステルの物性を低下させるので好ましくない。添加するジオールの量は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して0.1～0.5倍モルがより好ましく、0.2～0.4が特に好ましい。

【0014】前記ジオールの添加方法は、他の添加物と同時に添加してもよいし、ジオール単体で添加してもかまわないがアルミニウム化合物の添加するまでの間またはアルミニウム化合物と同時に添加することが必要である。

【0015】本発明のアルミニウム化合物は、特に限定されない。具体的には、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムなどの無機アルミニウム化合物、酢酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウムステアリン酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリ-n-ブチレート、アルミニウム-sec-ブチレート、アルミニウム-tert-ブチレート、モノ-sec-ブトキシアルミニウムイソプロピレートなどのアルコールの水酸基をアルミニウム元素で置き換えた構造の化合物であるアルミニウムアルコレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムトリス（アセチルアセテート）、アルミニウムモノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウムアセチルアセトネート等のアルミニウムアルコレートのアルコキシ基の一部または全部をアルキルアセト酢酸エステルやアセチルアセトン等のキレート化剤で置換した化合物であるアルミニウムキレートが挙げられる。

【0016】中でも比較的安価で、分子量が低くアルミニウム原子の含有比率の高い水酸化アルミニウム、塩化

アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、酢酸アルミニウムが好ましく用いられる。

【0017】さらには、水酸化アルミニウムまたは酢酸アルミニウムを用いると、ハロゲン含有しないため得られるポリマの耐熱性や色調がより良好となり特に好ましい。尚、本発明の酢酸アルミニウムは、一般に市販されている、いわゆる塩基性酢酸アルミニウムであっても良い。

【0018】本発明のアルミニウム化合物は、アルミニウム原子換算で得られるポリエステルに対して重量で5～500ppmとなるよう添加することが好ましい。添加量が5ppmより少ないと触媒活性が不十分で、結果として得られるポリマの分子量が低く成形物の強度が不十分となる。また500ppmを越える量を添加すると、異物が生成しやすくなり、成形時の圧上昇が顕著になったり、ポリマ色調が悪化する場合がある。より好ましくは10～200ppm、さらに好ましくは100～200ppmである。

【0019】本発明のアルカリとは広義のアルカリであって、例えば理化学辞典（第3版増補版、岩波書店、1

982）等で示されるように、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物とそれ以外にアルカリ金属炭酸塩、アンモニア、アミン及びその誘導体からなる群の全体のことをいう。

【0020】本発明のアルカリの添加量は、得られるポリエステルに対して50～5000ppmであることが好ましい。50ppm未満では異物生成抑制の効果が得られにくく、また5000ppmを越えて添加すると得られるポリエステルの色調が悪化させたりする場合がある。添加量としては、70～3000ppmがより好ましく、特に好ましくは80～1000ppmである。

【0021】本発明においてはこれらのアルカリのうち、含窒素化合物を用いると、得られるポリエステルの色調が特に良好となり好ましい。

【0022】本発明の含窒素化合物は、特に限定されないが、例えば次の式1または式2で表される化合物を挙げることができる。

【0023】

【化1】

$$R_2$$

$$|$$

$$R_1-N-R_3$$

…式1

（但し、式1中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基から選ばれる基を表す。）

【化2】

$$R_2$$

$$|$$

$$[R_1-N-R_3]^+ (OH)^-$$

…式2

$$|$$

$$R_4$$

（但し、式2中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基、アリル基から選ばれる基を表す。）

より具体的には、式1の化合物としては、アンモニアや、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。式2の化合物としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム等を挙げることができる。

【0024】また式1または式2以外の化合物として、式1または式2の化合物の誘導体や、エチレンジアミ

ン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピリジン、キノリン、ピロリン、ピロリドン、ピペリジン等を用いても良い。

【0025】本発明の含窒素化合物としては上記した化合物のなかでも、第3アミン化合物または第4アンモニウム化合物が、得られるポリエステル中での異物生成が特に少なくなり好ましい。さらに好ましくは、280℃以下の温度で揮発する化合物であると、最終的に得られるポリエステル中の残留量が少なくなり、該ポリエステルの色調がより良好となり好ましい。このような化合物

としてはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の第3アミン化合物や、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、等の第4アンモニウム化合物が挙げられる。

【0026】本発明の含窒素化合物の添加量は、得られるポリエステルに対して窒素原子換算で10~1000ppmであることが好ましい。10ppm未満では異物生成抑制の効果が得られにくく、また1000ppmを越えて添加すると得られるポリエステルの色調を悪化せたりする場合がある。添加量としては、30~800ppmがより好ましく、特に好ましくは50~500ppmである。

【0027】本発明のアルミニウム化合物は、ポリエステル反応系にそのまま添加してもよいが、あらかじめアルカリを含有する水、有機溶媒または水及び有機溶媒の混合物に混合した後、反応系へ添加するとアルミニウム化合物のポリエステル組成物中での異物生成がより抑制されるため好ましい。特に、アルカリを水と混合し、水溶液とした後、該水溶液にアルミニウム化合物を混合すると、アルミニウム化合物が水溶液に均一分散あるいは溶解し、ポリエステル中での異物生成がより抑制されるため好ましい。また、このアルミニウム化合物を添加した水溶液をエチレングリコール等のポリエステルを形成するジオール成分で希釈したのち反応系に添加すると、急激な温度変化による局所的な濃縮等が起こりにくくなるため、好ましい。

【0028】このようにアルミニウム化合物をあらかじめアルカリを含有する水、有機溶媒または水及び有機溶媒の混合物と混合する場合には、水、有機溶媒または水及び有機溶媒の混合物に対してアルカリの濃度が0.5~50重量%、より好ましくは1~40重量%であると、その後に添加するアルミニウム化合物が分散あるいは溶解がより容易に進行するため好ましい。

【0029】また、ポリエステルの反応系に添加する溶液としては、アルミニウム化合物をアルミニウム原子換算で0.05~20重量%、アルカリを0.05~30重量%の濃度とすると、得られるポリエステル中の異物が特に少なく好ましい。また、アルカリが含窒素化合物の場合には窒素原子換算で0.05~20重量%の濃度とすると、得られるポリエステル組成物中の異物が特に少なく好ましい。

【0030】本発明においては上記アルミニウム化合物と併せてコバルト化合物を用いると、重縮合反応がより速やかに進行し、また得られるポリエステルの色調がより改善されるため好ましい。

【0031】本発明のコバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には例えば、酢酸コバルト4水塩、硝

酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0032】該コバルト化合物の添加量は、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比(A1/Co)で0.5~20とすることが好ましい。該モル比範囲であると、重合活性の向上効果が高く、ポリマ色調の向上効果が大きく、また耐熱性も良好に維持できる。より好ましくは1~15、さらに好ましくは2~10である。

【0033】また、本発明のポリエステルの製造方法においては、アンチモン化合物を併用しても良いがアンチモン原子として添加量がポリマに対して50ppm以下であると、繊維の紡糸時の糸切れや、フィルム製膜時の破れが抑制され、ボトル等では透明性が良好となり好ましい。より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下である。

【0034】また、本発明のポリエステルにはリン化合物等の公知の着色防止剤を含んでもよい。

【0035】本発明のポリエステルの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート(PET)の例で説明する。

【0036】繊維やフィルム等に使用する高分子量ポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートまたはオリゴマーを得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマを得るプロセス、(2)ジメチルテレフタレート(DMT)とエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低分子量体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマを得るプロセスである。ここでエステル化は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換反応においては、通常、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム等の化合物を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化するため、リン化合物を添加することが行われる。

【0037】本発明の製造方法は、(1)または(2)の一連の反応の前半で得られた低重合体のモル比を特定の範囲とした後、本発明の特定のアルミニウム化合物を添加し、しかる後に、後半の重縮合反応を進行させ、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得るというものである。

【0038】また上記の反応は回分式、半回分式あるいは連続式等の形式で実施されるが、本発明の製造方法はそのいずれの形式にも適用し得る。

【0039】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

【0040】(1)ポリマの固有粘度[η]
オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定し

た。

【0041】(2) ポリマ中の金属含有量
蛍光X線により求めた。

【0042】(3) ポリマ色調
スガ試験機(株)社製の色差計(SMカラーコンピューター型式SM-3)を用いて、ハンター値(L, a, b値)として測定した。

【0043】(4) ポリマのカルボキシル末端基量
Mauriceらの方法[Anal. Chim. Acta, 22, p363(1960)]によった。

【0044】(5) 繊維の強伸度
東洋ボールドウィン(株)社製テンシロン引張り試験機により、試長250mm、引張り速度300mm/分でS-S曲線を求め強伸度を算出した。

【0045】実施例1
あらかじめ水酸化テトラエチルアンモニウムを20wt%含有する水200部に水酸化アルミニウムを10部添加、攪拌し均一な水溶液を得た。さらに該水溶液をエチレングリコール90部で希釈し水酸化テトラエチルアンモニウム、水及び水酸化アルミニウムを含有する均一なエチレングリコール溶液を調整した。

【0046】一方、テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造した、モル比が1.15で触媒を含有しないオリゴマーを250℃で溶融し、該溶融物にモル比が1.6となるようにエチレングリコールを添加し、その後、先に調整した水酸化テトラエチルアンモニウム、水及び水酸化アルミニウムを含有する均一なエチレングリコール溶液を最終的に得られるポリエステル中のアルミニウム原子の含有率が200ppmとなるように添加し、更に酢酸コバルト4水塩をコバルト含有量が20ppmになるように添加した。その後、低重合体を30rpmで攪拌しながら反応系の温度を250℃から290℃まで徐々に昇温するとともに圧力を40Paまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに60分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素バージし常圧に戻し重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしポリエステルのペレットを得た。

【0047】得られたポリマの固有粘度は0.66、カルボキシル末端基量24当量/ton、ポリマ色調はL=54、a=0.5、b=4.7であった。また、蛍光X線で分析し、アルミニウム原子成分含有量が200ppmであることを確認した。

【0048】このように重合反応性、ポリマ特性とも良好なポリエステルのペレットを得た。

【0049】このペレットを乾燥した後、エクストルーダ型紡糸機に供給し、紡糸温度295℃で溶融紡糸した。このときフィルターとして絶対目過精度10μmの金属不織布を使用し、口金は0.6mmφの丸孔を用いた。口金から吐出した糸を長さ30cm、内径25cmφ、温度300℃の加熱筒で徐冷後、チムニー冷却風を当てて冷却固化し、給油した後、引き取り速度550m/分で引き取った。この未延伸糸を延伸温度95℃で延伸糸の伸度が14~15%となるように適宜延伸倍率を変更しながら延伸した後、熱処理温度220℃、リラックス率2.0%で熱処理し延伸糸を得た。

【0050】溶融紡糸工程においては、紡糸時の圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマであった。

【0051】実施例2
テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造した、モル比が2.0で触媒を含有しないオリゴマーを250℃で溶融し、エチレングリコールを添加せず、以下実施例1と同様にしてポリマを重合し溶融紡糸を行った。

【0052】実施例3~9、比較例1, 2
金属化合物の種類、量またはモル比を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマを重合し、溶融紡糸を行った。

【0053】本発明の特許請求の範囲にあるものポリマ物性及び溶融紡糸工程ともに良好に推移したが、三酸化アンチモン単独で重合したものや本発明の特許請求の範囲外のものは溶融紡糸工程において圧上昇が顕著となったり、糸切れが多く多発し成形加工性に劣るものであった。

【0054】なお、製糸性において圧上昇や糸切れは種々の要因によって引き起こされるが、ポリマ中の異物もその主要因の一つである。実施例において製糸工程で圧上昇がないか、ほとんど認められないものを良好とした。実施例3~5および実施例7~9においては若干の圧上昇が認められるが、通常の目過フィルター交換周期に影響を与えない程度であり許容範囲内とした。また、糸切れについても実施例において糸切れが発生しないか、ほとんど発生しないものを良好とした。実施例3~5および実施例7~9においては良好なレベルの水準のバラツキ上限で推移したものであり、操業性の観点からは許容範囲内と判断された。

【0055】

【表1】

| | 金属化合物 | 添加量 (ppm) | 比 率 | | 重合 時間 | [η] | 粘度 末端 | DEG [%] | 色調 | | | 減圧 | 延伸性 |
|----------|---|-----------------------------------|------|------|----------|------|----------|------------|----|-----|-----|------------|-----------|
| | | | 添加前 | 添加後 | | | | | L値 | a値 | b値 | | |
| 実施例 1 | 水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム 酢酸コハク4水塩 | Al=200 N=240 Co=20 | 1.15 | 1.6 | 02:35 | 0.66 | 24 | 1.0 | 54 | 0.5 | 4.7 | 良好 | 良好 |
| 実施例 2 | 水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム 酢酸コハク4水塩 | Al=200 N=240 Co=20 | 2 | 2.0 | 02:35 | 0.67 | 24 | 1.4 | 55 | 0.4 | 4.7 | 良好 | 良好 |
| 実施例 3 | 水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム 酢酸コハク4水塩 三酸化アンチモン | Al=100 N=240 Co=20 Sb=10 | 1.15 | 1.6 | 02:45 | 0.68 | 21 | 0.9 | 50 | 0.5 | 4.2 | 許容範囲 | 許容範囲 |
| 実施例 4 | 水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム 酢酸コハク4水塩 | Al=500 N=560 Co=20 | 1.15 | 1.6 | 02:05 | 0.66 | 26 | 1.0 | 53 | 0.5 | 5.8 | 許容範囲 | 許容範囲 |
| 実施例 5 | 水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム 酢酸コハク4水塩 | Al=200 N=240 Co=20 | 1.15 | 1.25 | 02:40 | 0.66 | 27 | 1.0 | 55 | 0.5 | 4.6 | 許容範囲 | 許容範囲 |
| 実施例 6 | 水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム 酢酸コハク4水塩 | Al=200 N=240 Co=20 | 1.15 | 2 | 02:35 | 0.66 | 25 | 1.3 | 54 | 0.4 | 4.7 | 良好 | 良好 |
| 実施例 7 | 水酸化塩化アルミニウム 酢酸コハク4水塩 | Al=100 Co=20 | 1.15 | 1.6 | 02:10 | 0.66 | 37 | 1.1 | 47 | 1.5 | 8 | 許容範囲 | 許容範囲 |
| 実施例 8 | 塩化アルミニウム 酢酸コハク4水塩 | Al=100 Co=20 | 1.15 | 1.6 | 02:00 | 0.66 | 50 | 1.2 | 46 | 1.5 | 10 | 許容範囲 | 許容範囲 |
| 実施例 9 | 塩基性酢酸アルミニウム 酢酸コハク4水塩 | Al=100 Co=20 | 1.15 | 1.6 | 02:20 | 0.66 | 25 | 1.0 | 49 | 1 | 4.8 | 許容範囲 | 許容範囲 |
| 比較例 1 | 三酸化アンチモン | Sb=200 | 1.15 | 1.15 | 02:40 | 0.66 | 15 | 0.9 | 48 | 0.5 | 4.5 | 減圧上昇 顕著 | 糸切れ 多発 |
| 比較例 2 | 水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム 酢酸コハク4水塩 | Al=200 N=240 Co=20 | 1.15 | 1.15 | 02:45 | 0.66 | 24 | 1.0 | 54 | 0.5 | 4.7 | 減圧上昇 顕著 | 糸切れ 多発 |

【0056】

【発明の効果】本発明のポリエステルは製造方法で得られるポリエステルは成形加工性およびポリマ色調に優

れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、減圧上昇、糸切れなどの問題が解決される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

D 01 F 6/62

識別記号

3 0 6

F I

D 01 F 6/62

3 0 6 E